

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 12 月 29 日 (29.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/113443 A1

(51) 国際特許分類: C08L 71/02, C08K 3/10, C08G 65/26, H01B 1/06, H01M 6/18, 10/40

(74) 代理人: 河宮 治, 外(KAWAMIYA, Osamu et al.); 〒5400001 大阪府大阪市中央区城見 1 丁目 3 番 7 号 IMP ビル 青山特許事務所 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/008834

(22) 国際出願日: 2004 年 6 月 17 日 (17.06.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-175350 2003 年 6 月 19 日 (19.06.2003) JP

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイソー株式会社 (DAISO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 1 0 番 8 号 Osaka (JP).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 三浦 克人 (MIURA, Katsuhito) [JP/JP]; 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 1 0 番 8 号 ダイソー株式会社内 Osaka (JP). 田淵 雅人 (TABUCHI, Masato) [JP/JP]; 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 1 0 番 8 号 ダイソー株式会社内 Osaka (JP). 松井 尚平 (MATSUI, Shouhei) [JP/JP]; 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 1 0 番 8 号 ダイソー株式会社内 Osaka (JP). 和田 嘉彦 (WADA, Yoshihiko) [JP/JP]; 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 1 0 番 8 号 ダイソー株式会社内 Osaka (JP).

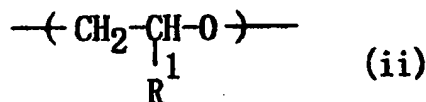
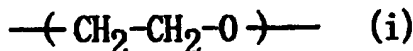
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CROSSLINKED POLYMER ELECTROLYTE AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 架橋高分子電解質及びその用途



electrochemical properties. (i) (ii) [In the formula, R¹ is an ethylenically unsaturated group having an ester bond.]

(57) Abstract: A polymer electrolyte composition characterized by comprising (1) a crosslinked polyether bipolymer which has a main chain comprising repeating units represented by the formula (i) and crosslinking units repeated by the formula (ii) and which has a weight-average molecular weight of 10⁴ to 10⁷, (2) an electrolytic liquid comprising an aprotic organic solvent, (3) an additive, as an optional ingredient, which comprises an ether compound having an ethylene oxide unit, and (4) an electrolyte salt compound comprising a lithium salt compound. The composition is excellent in liquid retention and ionic conductivity, is usable in a wide temperature range, and has excellent

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/113443 A1



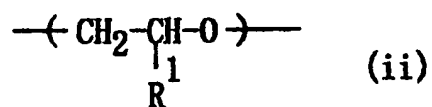
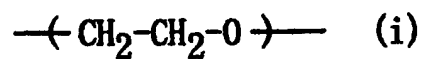
(57) 要約:

(1) 繰り返し構造単位が (i) 式の成分、及び架橋成分として (ii) 式の成分を主鎖とする重量平均分子量が $10^4 \sim 10^7$ の範囲内であるポリエーテル二元共重合体の架橋体と、

(2) 非プロトン性有機溶媒からなる電解液と、

(3) 要すれば存在する、エチレンオキシド単位を有するエーテル化合物から成る添加剤と、

(4) リチウム塩化合物からなる電解質塩化合物からなることを特徴とする高分子電解質組成物は、保液性及びイオン伝導性が優れ、使用可能な温度範囲が広く、電気化学特性が優れている。



[式中、 R^1 はエステル結合を有するエチレン性不飽和基である。]

明 細 書

架橋高分子電解質及びその用途

技術分野

- 5 本発明はポリエーテル二元共重合体の架橋体からなる高分子電解質組成物であって、特に電池、キャパシター、センサー、コンデンサー、光電変換素子等の電気化学デバイス用材料、ゴムやプラスチック等の帯電防止剤として好適な高分子電解質組成物に関する。

10 背景技術

- 従来、電池、キャパシター、センサーなどの電気化学デバイスを構成する電解質は、イオン伝導性の点から電解液または電解液を含有させてゲル状にした高分子電解質が用いられているが、電解液の液漏れによる機器の損傷の恐れがあること、安全性の面で高温での使用ができない等の問題点が指摘されている。これに
15 対し無機結晶性物質、無機ガラス、有機高分子系物質などの固体電解質が提案されている。有機高分子系物質は一般に加工性、成形性に優れ、得られる固体電解質が柔軟性、曲げ加工性を有し、応用されるデバイスの設計の自由度が高くなることなどの点からその進展が期待されている。しかしながら、イオン伝導性の面では他の材質より劣っているのが現状である。

- 20 エチレンオキシドの単独重合体とアルカリ金属イオン系におけるイオン伝導性の発見より、高分子固体電解質の研究は活発に行われるようになった。その結果、ポリマーマトリックスとしては、その運動性の高さ及び金属カチオンの溶解性の点でポリエチレンオキシドなどのポリエーテルが最も有望と考えられている。イオンの移動はポリマーの結晶部ではなくアモルファス部分で起こることが予測さ
25 れている。それ以来、ポリエチレンオキシドの結晶性を低下させるために、種々のエポキシドとの共重合が行われてきている。米国特許 USP 4,818,644号公報にはエチレンオキシドとメチルグリシジルエーテルとの共重合体からなる固体電解質が示されている。しかしながら、いずれもイオン伝導度は必ずしも満足のいくものではなかった。このような問題点を克服する手段として、電解液とポリエチ

レングリコールジアクリレートからなるゲル状高分子固体電解質からなる電池が開発されている。この方法では分子量の低い、数百～数千程度の反応性モノマーを反応させており、完全に反応を行うのは困難である。未反応のポリエチレングリコールジアクリレートが電池系に存在すると、電池性能を著しく低下させてしまう欠点がある（特開平 11-214038）。これまでに実用化されている電解液を含むゲル状高分子固体電解質を用いた電池を高温作動させる場合、熱安定性が悪く電池特性が低下するという欠点があるため、使用上限温度は 50℃程度に制限されている。

このため、高分子量からなるジエチレングリコールメチルグリシジルエーテル
10 エチレンオキシドの架橋体に特定のアルカリ金属塩を含有させて高分子固体電解質に応用する試みが特開平 9-324114号公報に提案されているが、実用的に十分な伝導度の値は得られていない。

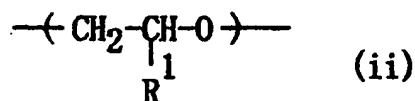
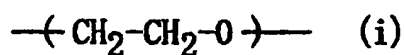
発明の開示

15 本発明の目的は、保液性及びイオン伝導性が優れ、使用可能な温度範囲が広く、電気化学特性が優れた電解質組成物を提供することにある。

本発明は（１）繰り返し構造単位が（i）式の成分、及び架橋成分として
（ii）式の成分を主鎖とする重量平均分子量が $10^4 \sim 10^7$ の範囲内であるポリエーテル二元共重合体の架橋体と、
20 （２）非プロトン性有機溶媒からなる電解液と、
（３）要すれば存在する、エチレンオキシド単位を有するエーテル化合物から成る添加剤と、
（４）リチウム塩化合物からなる電解質塩化合物
からなることを特徴とする高分子電解質組成物を提供する。

25 加えて、本発明は、前記高分子電解質組成物を用いた電池をも提供する。

ポリエーテル二元共重合体の架橋体（１）は、下記式（i）で表される構成単位と、下記式（ii）で表される架橋可能な構成単位を有してなる二元共重合体からなる架橋体が好ましい。



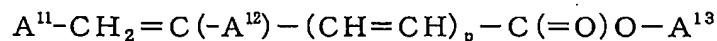
5 [式中、 R^1 はエステル結合を有するエチレン性不飽和基である。]

ポリエーテル二元共重合体の架橋体(1)における構成単位(i)を構成する単量体は、エチレンオキシドである。

ポリエーテル二元共重合体の架橋体(1)における架橋可能な構成単位(ii)を構成する単量体は、エステル結合を有するエチレン性不飽和基を有するオキシラン化合物である。

10 エステル結合を有するエチレン性不飽和基(ii)を構成する単量体は、エステル結合[すなわち、 ---C(=O)O---]、炭素-炭素二重結合[すなわち、 C=C]およびオキシラン基を有する化合物である。エステル結合を有するエチレン性不飽和基(ii)を構成する単量体において、エステル基の数は1であり、炭素-炭素二重結合の数は少なくとも1(例えば、1または2)であり、オキシラン基の数は1であることが好ましい。

エステル結合を有するエチレン性不飽和基(ii)を構成する単量体は、一般式：



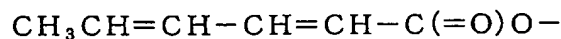
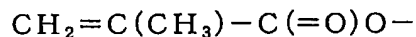
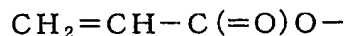
20 [式中、 A^{11} は炭素数1~12の炭化水素基(例えば、炭素数1~12の脂肪族炭化水素基または炭素数1~12の芳香族炭化水素基)、

A^{12} は水素原子またはメチル基、

A^{13} はオキシラン基を有する基、

p は0または1の数である。]

25 で示される化合物であってよい。オキシラン基を有する基はグリシジル基であることが好ましい。エステル結合を有するエチレン性不飽和基の例は、次のとおりである。



5 [Phはフェニル基である。]



10 エステル結合を有するエチレン性不飽和基(ii)を構成する単量体の例としては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、ソルビン酸グリシジル、ケイ皮酸グリシジル、クロトン酸グリシジルが用いられる。好ましくは、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルが挙げられる。

エーテル結合を有するポリエーテル二元共重合体の重合法は、エチレンオキシド部分の開環反応により二元共重合体を得る重合法であり、特開昭 63-154736号公報および特開昭 62-169823号公報に記載の方法と同様にして行われる。

15 重合反応は次のように行える。開環重合用触媒として有機アルミニウムを主体とする触媒系、有機亜鉛を主体とする触媒系、有機錫-リン酸エステル縮合物触媒系などを用いて、各モノマーを溶媒の存在下又は不存在下、反応温度 10～80℃、攪拌下で反応させることによってポリエーテル共重合体を得られる。なかでも、重合度、あるいは作られる共重合体の性質などの点から、有機錫-リン酸エステル縮合物触媒系が特に好ましい。重合反応においてエステル結合を有するエチレン性不飽和基は反応せず、エステル結合を有するエチレン性不飽和基を有するポリエーテル二元共重合体を得られる。

20 本発明の電解質組成物に使われるエーテル結合を有するポリエーテル二元共重合体に対して、構成単位(i)を構成するエチレンオキシドの割合は 80～99.5mol%、好ましくは 90～98mol%、構成単位(ii)を構成するオキシラン化合物の量は 0.5～20mol%、好ましくは 2～10mol%である。本ポリエーテル二元共重合体はランダム構造が好ましい。

架橋可能な構成単位(ii)を構成するオキシラン化合物の量が 20mol%以下である場合に、架橋されたポリエーテル二元共重合体は、イオン伝導度が良好である。

構成単位(i)を構成するエチレンオキシドの量が 80mol%以上である場合に、

低温でも電解質塩化合物が溶けやすいために、イオン伝導度が高い。しかし、99.5mol%を越えると、架橋反応後、非プロトン性有機溶媒の漏れが起こり、安全性に問題をきたす。本発明の電解質組成物の場合はイオン伝導性の向上効果は格段に大きいことがわかった。

- 5 電解質組成物に使われるポリエーテル二元共重合体の分子量は、良好な加工性、成形性、機械的強度、柔軟性を得るために、重量平均分子量 $10^4 \sim 10^7$ の範囲内、好ましくは $10^5 \sim 5 \times 10^6$ の範囲内のものが適する。

エチレン性不飽和基を有するポリエーテル二元共重合体の架橋方法としては、有機過酸化物、アゾ化合物等から選ばれるラジカル開始剤、紫外線、電子線等の
10 活性エネルギー線が用いられる。更には、水素化ケイ素を有する架橋剤を用いる事もできる。

有機過酸化物としては、ケトンパーオキシド、パーオキシケタール、ハイドロパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、ジアシルパーオキシド、パーオキシエステル等、通常架橋用途に使用されているものが用いられ、1,1-ビス(t-ブチル
15 パーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ベンゾイルパーオキシド等が挙げられる。有機過酸化物の添加量は有機過酸化物の種類により異なるが、通常、電解液(2)及び添加剤(3)を除いた電解質組成物 100重量部に対して 0.1~10重量部の範囲内である。
20

アゾ化合物としてはアゾニトリル化合物、アゾアミド化合物、アゾアミジン化合物等、通常架橋用途に使用されているものが用いられ、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-フェニルプロピオンアミジン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]
25 、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、2,2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]等が挙げられる。アゾ化合物の添加量はアゾ化合物の種類により異なるが、通常、電解液(2)及び添加剤(3)を除いた電解質組成物 100重量

部に対して 0.1~10重量部の範囲内である。

紫外線等の活性エネルギー線照射による架橋においては、アクリル酸グリシジルエーテル、メタクリル酸グリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルが特に好ましい。また、増感剤としてジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、フェニルケトン等のアセトフェノン類、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル等のベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン等のチオキサントン類、3-スルホニルアジド安息香酸、4-スルホニルアジド安息香酸等のアジド類等を任意に用いることができる。

架橋助剤としてエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、オリゴエチレングリコールジアクリレート、オリゴエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、オリゴプロピレングリコールジアクリレート、オリゴプロピレングリコールジメタクリレート、ビニルアクリレート、ビニルメタクリレート、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、ジアリルマレート、トリアリルイソシアヌレート、トリビニルベンゼン、ジアリルフタレート、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド等を任意に用いることができる。架橋助剤の添加量は助剤及びポリエーテル二元共重合体の種類により異なるが、通常、電解液(2)及び添加剤(3)を除いた電解質組成物 100重量部に対して 0~100重量部の範囲内である。

エチレン性不飽和基を架橋する水素化ケイ素を有する化合物としては、少なくとも2個の水素化ケイ素を有する化合物が用いられる。特にポリシロキサン化合物またはポリシラン化合物が良い。

ヒドロシリル化反応の触媒の例としては、パラジウム、白金などの遷移金属あるいはそれらの化合物、錯体が挙げられる。また、過酸化物、アミン、ホスフィンも用いられる。最も一般的な触媒はジクロロビス(アセトニトリル)パラジウム

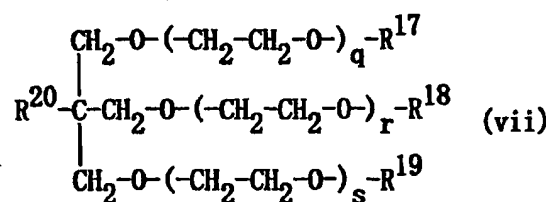
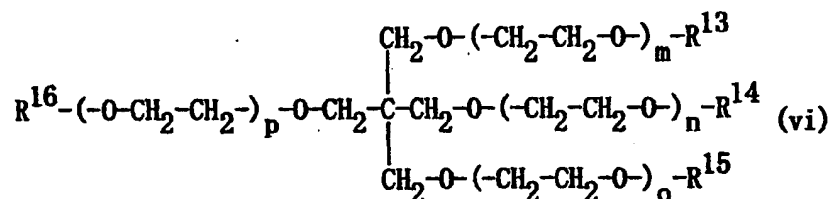
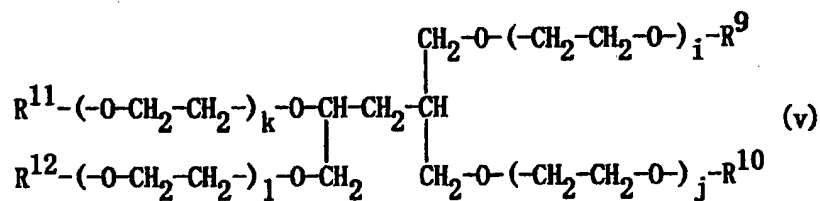
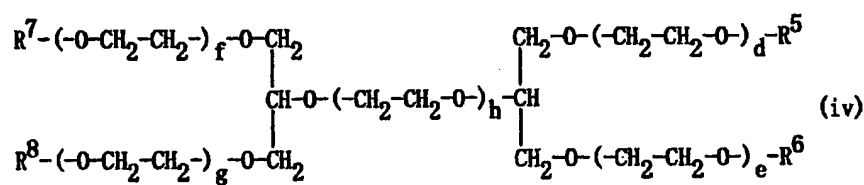
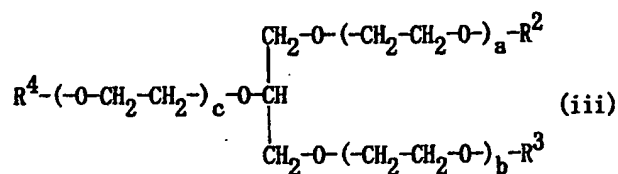
(II)、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I)、塩化白金酸が挙げられる。

非プロトン性有機溶媒からなる電解液(2)としては、非プロトン性のエーテル類及びエステル類が好ましい。具体的には、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ブチレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジメトキプロパン、3-メチル-2-オキサゾリドン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4,4-メチル-1,3-ジオキソラン、tert-ブチルエーテル、iso-ブチルエーテル、1,2-エトキシメトキシエタン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、エチレングライム、エチレンジグライム、メチルテトラグライム、メチルトリグライム、メチルジグライム、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル等が挙げられ、これらの2種以上の混合物を用いても良い。特に好ましいのはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、3-メチル-2-オキサゾリドンである。又トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテルも好ましい電解液である。電解液の添加量は電解液の種類により異なるが、通常、ポリエーテル二元共重合体100重量部に対して100~10,000重量部の範囲内である。

エチレンオキシド単位を有するエーテル化合物から成る添加剤(3)とポリエーテル二元共重合体とは共にエチレンオキシド単位を有するので、相溶性がよく、保液性が高いので、非プロトン性有機溶媒からなる電解液(2)の漏れを防ぐことができる。また、電解質組成物中に添加剤(3)が存在することによって、電解液の使用量が少なくなり、更に蒸気圧が低くなって安全性が高まり、より高温での電池の使用が可能になる。

エチレンオキシド単位を有するエーテル化合物から成る添加剤(3)は下記式

(iii) ~ (vii)のいずれかで表される添加剤が好ましい。



[式中、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^{20}$ は、炭素数 1~6 のアルキル基、 $a \sim s$ は 0~12 の数である。]

エチレンオキシド単位を有するエーテル化合物から成る添加剤 (3) の配合割

合は任意であり、添加量は電解液（２）の種類により異なるが、通常、当該電解液 100重量部に対して 0～1,000重量部、好ましくは 0～500重量部の範囲である。添加剤の量が 1,000重量部を越えると、イオン伝導度が低下し、低温での電池特性が悪くなる。

- 5 本発明において用いられる電解質塩化合物（４）は、ポリエーテル二元共重合体、電解液（２）、添加剤（３）からなる混合物に可溶であることが好ましい。本発明においては、以下に挙げるリチウム塩化合物が好ましく用いられる。

陽イオンのリチウムイオンと、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、テトラフルオロホウ素酸イオン、硝酸イオン、
10 AsF_6^- 、 PF_6^- 、ステアリルスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、7,7,8,8-テトラシアノ-p-キノジメタンイオン、 X_1SO_3^- 、 $[(\text{X}_1\text{SO}_2)(\text{X}_2\text{SO}_2)\text{N}]^-$ 、 $[(\text{X}_1\text{SO}_2)(\text{X}_2\text{SO}_2)(\text{X}_3\text{SO}_2)\text{C}]^-$ 、及び $[(\text{X}_1\text{SO}_2)(\text{X}_2\text{SO}_2)\text{YC}]^-$ から選ばれた陰イオンとからなる化合物が挙げられる。但し、 X_1 、 X_2 、
15 X_3 及び Yは電子吸引性基である。好ましくは X_1 、 X_2 、及び X_3 は各々独立して炭素数が1から6迄のパーフルオロアルキル基又は炭素数が6から18迄のパーフルオロアリール基であり、Yはニトロ基、ニトロソ基、カルボニル基、カルボキシル基又はシアノ基である。 X_1 、 X_2 及び X_3 は各々同一であっても、異なってもよい。

- 20 本発明において、電解質塩化合物（４）の使用量は、ポリエーテル二元共重合体及び電解液（２）の混合物、またはポリエーテル二元共重合体、電解液（２）及び添加剤（３）の混合物 100重量部に対して1～100重量部、好ましくは 3～50重量部の範囲がよい。この値が 100重量部以下にあると、加工性、成形性及び得られた電解質の機械的強度や柔軟性が高く、さらにイオン伝導性も高い。

- 25 電解質組成物を使用する際に難燃性が必要な場合には、難燃剤を使用できる。難燃剤として、臭素化エポキシ化合物、テトラブロムビスフェノールA、塩素化パラフィン等のハロゲン化物、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、リン酸エステル、ポリリン酸塩、及びホウ酸亜鉛から選択して有効量を添加する。

本発明の電解質組成物の製造方法は特に制約はないが、通常夫々の成分を機械的に混合すればよい。それぞれの成分を機械的に混合後、架橋させるなどの方法によって製造されるが、架橋後に電解液(2)、電解質塩化合物(4)と必要なら添加剤(3)の混合物に長時間浸漬して含浸させても良い。

- 5 架橋するために、ラジカル開始剤を利用すると、10℃～200℃の温度条件下1分～20時間で架橋反応が終了する。また、紫外線等のエネルギー線を利用する場合、一般には増感剤が用いられる。通常、10℃～150℃の温度条件下0.1秒～1時間で架橋反応が終了する。水素化ケイ素を有する架橋剤では10℃～180℃の温度条件下10分～10時間で架橋反応が終了する。

- 10 電池の作製方法は特に制約されないが、ポリエーテル二元共重合体、電解液(2)、添加剤(3)、電解質塩化合物(4)およびラジカル開始剤、要すれば架橋助剤からなる混合物をセパレーターに含浸した後、架橋し、正極及び負極に挟んで作製する方法、あるいは正極、セパレーター、負極からなる電池構成を予め作製し、これに上記の混合物を注入後、架橋する方法などがある。

- 15 本発明で示された架橋高分子電解質組成物は機械的強度と柔軟性に優れており、その性質を利用して大面積薄膜形状の電解質とすることが容易に得られる。例えば本発明の架橋高分子電解質組成物を用いた電池の作製が可能である。この場合、正極材料としてはリチウム-マンガン複合酸化物、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、五酸化バナジウム、オリビン型リン酸鉄、ポリアセチレン、ポリピレン、ポリアニリン、ポリフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキシド、ポリピロール、ポリフラン、ポリアズレン等がある。負極材
- 20 料としてはリチウムがグラファイト、ハードカーボン、ソフトカーボン等の炭素系材料に吸蔵された化合物、リチウム金属、リチウム-鉛合金等がある。

- また、高いイオン伝導性を利用してアルカリ金属イオン、Cuイオン、Caイオン、及びMgイオン等の陽イオンのイオン電極の隔膜としての利用も考えられる。本
- 25 発明の架橋高分子電解質組成物は特に電池(例えば、リチウム電池)、キャパシター、センサー等の電気化学デバイス用材料として好適である。

発明の好ましい形態

以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明する。

ポリエーテル共重合体のモノマー換算組成は ^1H NMR スペクトルにより求めた。ポリエーテル共重合体の分子量測定にはゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定を行い、標準ポリスチレン換算により分子量を算出した。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定は(株)島津製作所の測定装置 RID-6A、昭和電工(株)製カラムのショウデックス KD-807、KD-806、KD-806M 及び KD-803、及び溶媒ジメチルホルムアミド(DMF)を用いて 60°Cで行った。ガラス転移温度はセイコー電子工業(株)製 DSC 220 を用い、融解熱量はパーキンエルマー製示差走査熱量計 DSC 7 を用い、窒素雰囲気中、温度範囲 -100~80°C、昇温速度 10°C/min で測定した。イオン伝導度の測定は 30°Cで行い、フィルムを SUS製(ステンレス鋼製)の電極ではさみ、電圧 30mV、周波数範囲 10Hz~10MHzの交流法を用い、複素インピーダンス法により算出した。架橋高分子電解質電池の作製に使用したセパレーターは東燃化学(株)製の E16(厚み 16 μm 、気孔率 43%)を用いた。

15 触媒の製造

攪拌機、温度計及び蒸留装置を備えた3つ口フラスコにトリブチル錫クロライド 10g 及びトリブチルホスフェート 35gを入れ、窒素気流下に攪拌しながら 250°Cで 20分間加熱して留出物を留去させ残留物として固体状の縮合物質を得た。以後これを重合用触媒として使用した。

20

重合例 1 (ポリマーの製造)

内容量 3 L のガラス製 4 つ口フラスコの内部を窒素置換し、これに触媒として触媒の製造例で示した縮合物質 2g と水分 10ppm以下に調整したメタクリル酸グリシジル 60g 及び溶媒として *n*-ヘキサン 1,000gを仕込み、エチレンオキシド 195g はメタクリル酸グリシジルの重合率をガスクロマトグラフィーで追跡しながら、逐次添加した。重合反応はメタノールで停止した。デカンテーションによりポリマーを取り出した後、常圧下 40°Cで 24時間、更に減圧下 45°Cで 10時間乾燥してポリマー 207gを得た。この共重合体のガラス転移温度は -62°C、重量平均分子量は 120万、融解熱量は 65J/gであった。 ^1H NMR スペクトルによるこ

の共重合体のモノマー換算組成分析結果はエチレンオキシド 93mol%、メタクリル酸グリシジル 7mol%であった。

重合例 2 (ポリマーの製造)

5 内容量 3 L のガラス製 4 つ口フラスコの内部を窒素置換し、これに触媒として
触媒の製造例で示した縮合物質 2 g と水分 10ppm 以下に調整したアクリル酸グリ
シジル 30g、溶媒として n-ヘキサン 1,000g 及び連鎖移動剤としてエチレング
リコールモノメチルエーテル 0.1g を仕込み、エチレンオキシド 195g はアクリ
ル酸グリシジルの重合率をガスクロマトグラフィーで追跡しながら、逐次添加し
10 た。重合反応はメタノールで停止した。デカンテーションによりポリマーを取り
出した後、常圧下 40℃で 24時間、更に減圧下 45℃で 10時間乾燥してポリマー
201 g を得た。この共重合体のガラス転移温度は -61℃、重量平均分子量は 20万、
融解熱量は 78J/g であった。¹H NMR スペクトルによるこの共重合体のモノマー
換算組成分析結果はエチレンオキシド 96mol%、アクリル酸グリシジル 4mol% で
15 あった。

重合例 3 (比較例用のポリマーの製造)

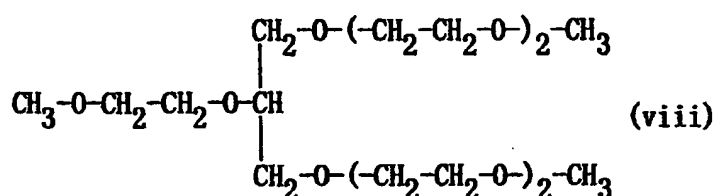
内容量 3 L のガラス製 4 つ口フラスコの内部を窒素置換し、これに触媒として
触媒の製造例で示した縮合物質 2 g と水分 10ppm 以下に調整したアクリル酸グリ
シジル 30g、連鎖移動剤としてエチレングリコールモノメチルエーテル 15g 及
20 び溶媒として n-ヘキサン 1,000g を仕込み、エチレンオキシド 195g はアクリ
ル酸グリシジルの重合率をガスクロマトグラフィーで追跡しながら、逐次添加し
た。重合反応はメタノールで停止した。デカンテーションによりポリマーを取り
出した後、常圧下 40℃で 24時間、更に減圧下 45℃で 10時間乾燥してポリマー
25 197 g を得た。この共重合体のガラス転移温度は -62℃、重量平均分子量は
6,500、融解熱量は 69J/g であった。¹H NMR スペクトルによるこの共重合体のモノ
マー換算組成分析結果はエチレンオキシド 95mol%、アクリル酸グリシジル
5mol% であった。

実施例 1

重合例 1 で得られた二元共重合体 1g、エチレンカーボネート 10g、 γ -ブチロ
 ラクトン 10g、ラジカル開始剤として過酸化ベンゾイル 0.05g 及び LiBF_4 2g を
 均一に混合した混合液を得た。両面コーターを用いて、この混合液をセパレータ
 5 ーにコーティングして含浸させた後、90℃で 10時間保持して膜厚が 40 μm の架
 橋高分子電解質組成物を作製した。イオン伝導度は 30℃で $8.3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ で
 あり、比較例 1 と比べてイオン伝導度の高い電解質組成物が得られた。

実施例 2

10 重合例 2 で得られた二元共重合体 1g、エチレンカーボネート 10g、プロピレ
 ンカーボネート 10g、下記式 (viii) のエチレンオキシド単位を有するエーテル
 化合物を含む添加剤 10g、ラジカル開始剤として過酸化ベンゾイル 0.05g、架
 橋助剤として N,N' -m-フェニレンビスマレイミド 0.1g 及び過塩素酸リチウム
 2g を均一に混合した混合液を得た。両面コーターを用いて、この混合液をセパ
 15 レーターにコーティングして含浸させた後、90℃で 10時間保持して膜厚が 40 μ
 m の架橋高分子電解質組成物を作製した。イオン伝導度は 30℃で 1.1×10^{-3}
 S/cm であり、比較例 1 と比べてイオン伝導度の高い電解質組成物が得られた。



20 比較例 1

重合例 3 で得られた二元共重合体 1g、エチレンカーボネート 10g、プロピレ
 ンカーボネート 10g、ラジカル開始剤として過酸化ベンゾイル 0.05g 及び LiBF_4
 2g を均一に混合した。両面コーターを用いて、この混合液をセパレーター
 E16 にコーティングして含浸させた後、90℃で 10時間保持したが、架橋が起こ
 25 らなかった。そこで、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートの量を

半分にして、架橋を行った。しかし、得られた架橋体は保液性及び加工性が悪く、電解液が浸みだした。

正極の作製例

- 5 コバルト酸リチウム粉末 90g、アセチレンブラック 4g、ポリフッ化ビニリデン 6g、ジメチルホルムアミド 100g をディスパーを用いて混合した後、アルミニウム箔(厚さ 25 μ m)上に塗布後、減圧乾燥により、溶媒を除去した。二本ロールを用いてプレスを行った後、減圧乾燥し、アルゴン雰囲気グローブボックス中で保管した。

10

負極の作製例

- グラファイト粉末 90gおよびポリフッ化ビニリデン 10g を N-メチルピロリドン 80gに溶解し分散させて負極活物質スラリーを作製した。この負極活物質スラリーを銅箔表面に塗布し乾燥した後、これを二本ロールを用いてプレスして負極
- 15 を作製した。

(電池試験)

実施例 3

- 実施例 1 で得られたセパレーターを含む架橋高分子電解質組成物、正極の作成
- 20 例で得られた正極及び負極の作製例で得られた負極に実施例 1 で得られた混合液を含浸して熱架橋した正負極を用いてアルゴンガス雰囲気グローブボックス中で電池を組み立てた。組上がったセルを 20℃の恒温槽で 12時間保持した後、電池の充放電特性を調べた。60℃において 4.2Vの定電流定電圧充電を行った後、3Vまでの定電流放電を行った。5時間率で試験を行うと、初回の放電ではコバルト酸リチウムを基準にして 142mAh/gの放電容量が得られた。
- 25

実施例 4

 実施例 2 で得られたセパレーターを含む架橋高分子電解質組成物、正極の作成例で得られた正極及び負極の作製例で得られた負極に実施例 2 で得られた混合液

- 5 を含浸して熱架橋した正負極を用いてアルゴンガス雰囲気グローブボックス中で電池を組み立てた。組上がったセルを 20℃の恒温槽で 12時間保持した後、電池の充放電特性を調べた。60℃において 4.2Vの定電流定電圧充電を行った後、3Vまでの定電流放電を行った。5時間率で試験を行うと、初回の放電ではコバルト酸リチウムを基準にして 102mAh/gの放電容量が得られた。

実施例 5

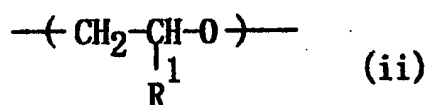
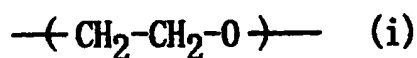
- 10 正極の作成例および負極の作製例で調製した正負極と、セパレーターを積層しアルミニウムラミネートで注液のための口を残して3方向をヒートシールした。
- 15 注液口から重合例 1 で得られた二元共重合体 1g、プロピレンカーボネート 10g、 γ -ブチロラクトン 10g、ラジカル開始剤として過酸化ベンゾイル 0.05g 及び過塩素酸リチウム 2gを均一に混合した混合液を注入した後 30分間減圧脱気を行った後、解放口をヒートシールにより密閉した。その後、90℃、10時間の架橋反応を行った。これら電池の組立作業はアルゴンガス雰囲気グローブボックス中で
- 20 行った。組上がったセルを 20℃の恒温槽で 12時間保持した後、電池の充放電特性を調べた。60℃において 4.2Vの定電流定電圧充電を行った後、3Vまでの定電流放電を行った。5時間率で試験を行うと、初回の放電ではコバルト酸リチウムを基準にして 144mAh/g の放電容量が得られた。

20 発明の効果

本発明の架橋高分子電解質は熱安定性が優れており、特に高温での電池特性が著しく改善されている。したがって電池をはじめ、大容量コンデンサー、表示素子、例えばエレクトロクロミックディスプレイなど電子機器への応用、及びプラスチックの帯電防止剤として応用できる。

請 求 の 範 囲

1. (1) 繰り返し構造単位が (i) 式の成分、及び架橋成分として (ii) 式の成分を主鎖とする重量平均分子量が $10^4 \sim 10^7$ の範囲内であるポリエーテル二元共重合体の架橋体と、
- (2) 非プロトン性有機溶媒からなる電解液と、
- (3) 要すれば存在する、エチレンオキシド単位を有するエーテル化合物から成る添加剤と、
- (4) リチウム塩化合物からなる電解質塩化合物
- からなることを特徴とする高分子電解質組成物。



[式中、 R^1 はエステル結合を有するエチレン性不飽和基である。]

2. (ii) 式の成分がアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルから得られる架橋成分である請求項1に記載の高分子電解質組成物。
3. ポリエーテル二元共重合体重量の平均分子量が $10^5 \sim 5 \times 10^6$ の範囲内である請求項1に記載の高分子電解質組成物。
4. (i) 式の成分が $80 \sim 99.5 \text{ mol}\%$ 、(ii) 式の成分が $0.5 \sim 20 \text{ mol}\%$ からなる請求項1に記載の高分子電解質組成物。
5. 請求項1から4のいずれかに記載の高分子電解質組成物、正極および負極からなる電池。